(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 967 200 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(21) Anmeldenummer: **99111837.3**

(22) Anmeldetag: **19.06.1999**

(51) Int. Cl.[6]: **C07C 309/12**, C07C 233/40, C07C 69/618, C07C 309/58, C07C 309/59, C07C 69/734, A61K 7/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

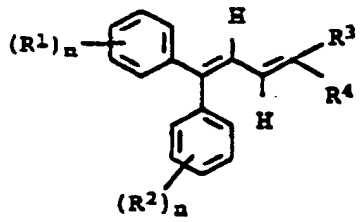
(30) Priorität: **26.06.1998 DE 19828463**

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
- **Habeck, Thorsten, Dr.**
 67149 Meckenheim (DE)
- **Westenfelder, Horst**
 67435 Neustadt (DE)
- **Wünsch, Thomas, Dr.**
 67346 Speyer (DE)

(54) 4,4-Diarylbutadiene als wasserlösliche photostabile UV-Filter für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



I

als wasserlösliche photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menslicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 967 200 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als wasserlösliche photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlicher Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

[0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.

[0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

[0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

[0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschuztmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für bestimmte kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in Wasser oder in mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Alkoholen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Lösungen oder Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

[0006] Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

[0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PAR-SOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

[0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

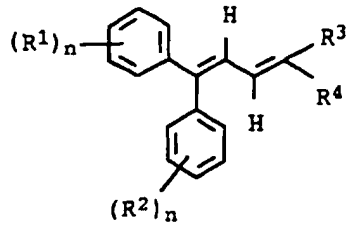
[0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

[0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

[0011] US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäurederivaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.

[0012] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstrukur aufweisen und gut in Wasser oder in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich sind.

[0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



I

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_3-C_{10}-Cycloalkyl, C_3-C_{10}-Cycloalkenyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, C_1-C_{20}-Alkoxycarbonyl, C_1-C_{12}-Alkylamino, C_1-C_{12}-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
R^3	Wasserstoff, $COOR^5$, COR^5, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, COR^6, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-Z-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
Z	O, NH;
R^7 und R^8	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_6-Acyl;
R^9	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 150

als wasserlösliche photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

[0014] Als Alkylreste R^1 und R^2 seien verzweigte oder unverzweigte C_1-C_{20}-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0015] Als Alkenylreste R^1 und R^2 seien verzweigte oder unverzweigte C_2-C_{10}-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0016] Als Cycloalkylreste seien für R^1 und R^2 bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C_3-C_{10}-Cycloalkylreste wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0017] Als Cycloalkenylreste seien für R^1 und R^2 bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C_3-C_{10}-Cycloalkenylreste mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecenyl genannt.

[0018] Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C_1-C_4-Alkylamino, C_1-C_4-Dialkylamino, Hydroxy, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

[0019] Als Alkoxyreste für R^1 und R^2 kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in

Betracht.

Beispielsweise sind zu nennen:

Methoxy-	Ethoxy-
Isopropoxy-	n-Propoxy-
1-Methylpropoxy-	n-Butoxy-
n-Pentoxy-	2-Methylpropoxy-
3-Methylbutoxy-	1,1-Dimethylpropoxy-
2,2-Dimethylpropoxy-	Hexoxy-
1-Methyl-1-ethylpropoxy-	Heptoxy-
Octoxy-	2-Ethylhexoxy-

[0021] Alkoxycarbonylreste für R^1 und R^2 sind z.B Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C_{15}-Alkohol, enthalten.

[0022] Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R^1 und R^2 kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

[0023] Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C_1-C_4-Alkylamino, C_1-C_4-Dialkylamino, Hydroxy, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

[0024] Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

[0025] Hydrophile d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermöglichende Reste für R^1 und R^2 sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalisalze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxyalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

[0026] Als Alkylengruppen für R^5 und R^6, die hydrophile SO_3Y, PO_3Y oder $N(R^8)_3{}^+A^-$ Reste tragen, seien verzweigte oder unverzweigte C_1-C_6-Alkylenreste, bevorzugt Methylen, Ethylen, n-Propylen, 1-Methylethylen, n-Butylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, n-Pentylen oder n-Hexylen genannt.

[0027] Der Rest $[X]_o$-R^7 für R^5 und R^6 steht u.a. für Polyalkylenglykole, die aus 1 bis 150 Monomereinheiten, bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt aus 1 bis 30 Monomereinheiten zusammengesetzt sein können. X kann dabei eine Alkylenglykol-Monomereinheit sein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenglykol, n-Propylenglykol, 1-Methylethylenglykol, n-Butylenglykol und 1-Ethylethylenglykol. Bevorzugte Monomereinheiten seien Ethylenglykol, n-Propylenglykol und 1-Methylethylenglykol.

[0028] Die Polyalkylenglykole können endständig alkyliert, alkenyliert oder acyliert sein.

[0029] Als Alkylreste für R^7 bis R^9 seien verzweigte oder unverzweigte C_1-C_6-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl genannt.

[0030] Als Alkenylreste für R^7 bis R^9 seien verzweigte oder unverzweigte C_2-C_6-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl oder 2-Hexenyl genannt.

[0031] Als Acylreste für R^7 und R^8 seien C_1-C_6-Acylreste, bevorzugt Formyl, Acetyl, Propionyl oder n-Butyryl genannt.

[0032] Für $[X]_o$-R^7 können auch Polyalkylenpolyamine, insbesondere Polyethylenimine in Betracht kommen, die ebenfalls aus 1 bis 150 Monomereinheiten, bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt aus 1 bis 30 Monomereinheiten

zusammengesetzt sein können.

[0033] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R^1 und R^2	unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylamino, C_1-C_8-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
R^7 und R^9	Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 50

bedeutet.

[0034] Als C_1-C_8-Alkylreste seien für R^1 und R^2 besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0035] Als Alkoxyreste für R^1 und R^2 kommen bevorzugt solche mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt solche mit 1 bis 4 C-Atomen in Betracht.

Beispielsweise sind zu nennen:

Methoxy-	Ethoxy-
Isopropoxy-	n-Propoxy-
n-Butoxy-	1-Methylpropoxy-
2-Methylpropoxy-	

[0037] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R^1 und R^2 besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

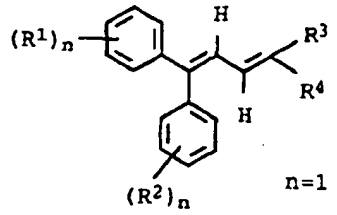
[0038] Als besonders bevorzugte C_1-C_3-Alkylreste seien für R^7 bis R^9 Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl genannt.

[0039] Als besonders bevorzugte Alkylengruppen für R^5 und R^6, die hydrophile SO_3Y, PO_3Y oder $N(R^8)_3^+A^-$ Reste tragen, seien Methylen, Ethylen, n-Propylen, 1-Methylethylen oder n-Butylen genannt.

[0040] Die Substituenten R^1 und R^2 können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R^1 und R^2 in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R^1 gleich R^2 ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

[0041] Weiterhin weisen Verbindungen der Formel I (n = 1) besondere photostabile Eigenschaften aus, bei denen die Substituenten R^1 bis R^4 in der in Tabelle 1 genannten Kombination vorliegen:

Tabelle 1:



R^1	R^2	Position	R^3	R^4
H	H		H	COR^6
H	H		H	$CONR^5R^6$
H	H		$COOR^5$	$COOR^6$
H	H		$COOR^5$	COR^6
H	H		COR^5	COR^6
H	H		$CONR^5R^6$	$COOR^6$
H	H		$CONR^5R^6$	COR^6
H	H		$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
H	H		CN	COR^6
H	H		CN	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	H	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	H	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	H	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	$COOR^5$	$COOR^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	$COOR^5$	$COOR^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	$COOR^5$	$COOR^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	$COOR^5$	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	$COOR^5$	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	$COOR^5$	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	COR^5	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	COR^5	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	COR^5	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	$CONR^5R^6$	$COOR^6$

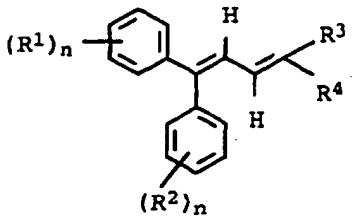
R^1	R^2	Position	R^3	R^4
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	$CONR^5R^6$	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	$CONR^5R^6$	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	$CONR^5R^6$	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	CN	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	CN	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	CN	COR^6
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	para	CN	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	ortho	CN	$CONR^5R^6$
C_1-C_8-Alkoxy	C_1-C_8-Alkoxy	meta	CN	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	H	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	H	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	H	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	$COOR^5$	$COOR^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	$COOR^5$	$COOR^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	$COOR^5$	$COOR^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	$COOR^5$	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	$COOR^5$	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	$COOR^5$	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	COR^5	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	COR^5	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	COR^5	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	$CONR^5R^6$	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	$CONR^5R^6$	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	$CONR^5R^6$	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	CN	COR^6

R^1	R^2	Position	R^3	R^4
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	CN	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	CN	COR^6
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	para	CN	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	ortho	CN	$CONR^5R^6$
C_1-C_{12}-Alkyl	C_1-C_{12}-Alkyl	meta	CN	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	para	H	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	para	H	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	para	$COOR^5$	$COOR^6$
Carboxylat	Carboxylat	ortho	$COOR^5$	$COOR^6$
Carboxylat	Carboxylat	meta	$COOR^5$	$COOR^6$
Carboxylat	Carboxylat	para	$COOR^5$	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	ortho	$COOR^5$	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	meta	$COOR^5$	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	para	COR^5	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COR^5	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	meta	COR^5	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	para	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Carboxylat	Carboxylat	ortho	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Carboxylat	Carboxylat	meta	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Carboxylat	Carboxylat	para	$CONR^5R^6$	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	ortho	$CONR^5R^6$	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	meta	$CONR^5R^6$	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	para	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	ortho	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	meta	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	COR^6
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	$CONR^5R^6$
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	para	H	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	para	H	$CONR^5R^6$

R^1	R^2	Position	R^3	R^4
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	para	$COOR^5$	$COOR^6$
Sulfonat	Sulfonat	ortho	$COOR^5$	$COOR^6$
Sulfonat	Sulfonat	meta	$COOR^5$	$COOR^6$
Sulfonat	Sulfonat	para	$COOR^5$	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	ortho	$COOR^5$	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	meta	$COOR^5$	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	para	COR^5	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COR^5	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	meta	COR^5	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	para	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Sulfonat	Sulfonat	ortho	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Sulfonat	Sulfonat	meta	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Sulfonat	Sulfonat	para	$CONR^5R^6$	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	ortho	$CONR^5R^6$	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	meta	$CONR^5R^6$	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	para	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	ortho	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	meta	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	COR^6
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	$CONR^5R^6$
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	para	H	COR^6
Ammonium	Ammonium	ortho	H	COR^6
Ammonium	Ammonium	meta	H	COR^6
Ammonium	Ammonium	para	H	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	ortho	H	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	meta	H	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	para	$COOR^5$	$COOR^6$
Ammonium	Ammonium	ortho	$COOR^5$	$COOR^6$
Ammonium	Ammonium	meta	$COOR^5$	$COOR^6$
Ammonium	Ammonium	para	$COOR^5$	COR^6
Ammonium	Ammonium	ortho	$COOR^5$	COR^6
Ammonium	Ammonium	meta	$COOR^5$	COR^6
Ammonium	Ammonium	para	COR^5	COR^6

R^1	R^2	Position	R^3	R^4
Ammonium	Ammonium	ortho	COR^5	COR^6
Ammonium	Ammonium	meta	COR^5	COR^6
Ammonium	Ammonium	para	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Ammonium	Ammonium	ortho	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Ammonium	Ammonium	meta	$CONR^5R^6$	$COOR^6$
Ammonium	Ammonium	para	$CONR^5R^6$	COR^6
Ammonium	Ammonium	ortho	$CONR^5R^6$	COR^6
Ammonium	Ammonium	meta	$CONR^5R^6$	COR^6
Ammonium	Ammonium	para	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	ortho	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	meta	$CONR^5R^6$	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	para	CN	COR^6
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	COR^6
Ammonium	Ammonium	meta	CN	COR^6
Ammonium	Ammonium	para	CN	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	$CONR^5R^6$
Ammonium	Ammonium	meta	CN	$CONR^5R^6$

[0042] Die Erfindung betrifft auch 4,4-Diarylbutadiene der Formel I,



I

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_3-C_{10}-Cycloalkyl, C_3-C_{10}-Cycloalkenyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, C_1-C_{20}-Alkoxycarbonyl, C_1-C_{12}-Alkylamino, C_1-C_{12}-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R^3 Wasserstoff, $COOR^5$, COR^5, $CONR^5R^6$, CN;

R^4 $COOR^6$, COR^6, $CONR^5R^6$;

R^5 Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;

R^6 $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;

X $-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-Z-$;

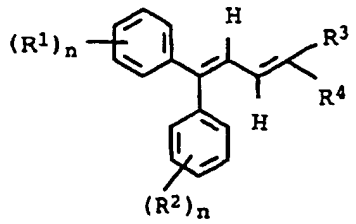
A Cl, Br, J, SO_4R^9;

Y Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;

Z O, NH;

R^7 und R^8	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_6-Acyl;
R^9	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 150.

[0043] Bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,

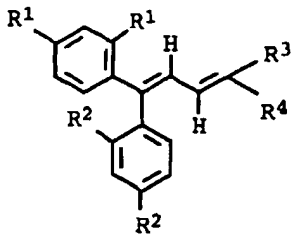


Ia

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7 C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
R^7 bis R^9	Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 50.

[0044] Besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



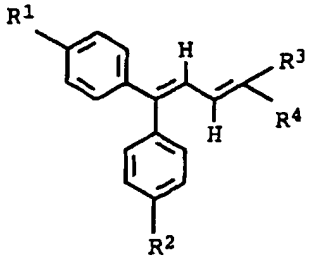
Ib

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;

Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
R^7 bis R^9	Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;
o	1 bis 50.

[0045] Ganz besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



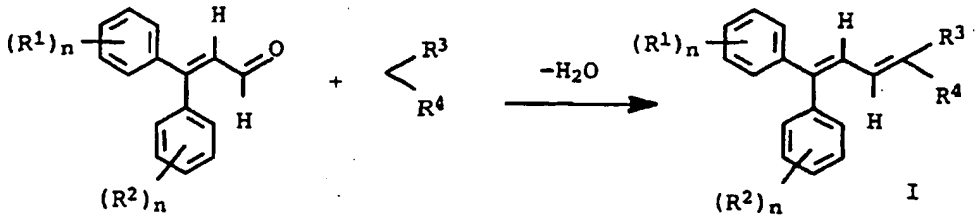
Ic

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
R^7 bis R^9	Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;
o	1 bis 50.

[0046] Die genauere Definition der Substituenten R^1 bis R^9 der Verbindungen I sowie der bevorzugten Vertreter Ia bis Ic entspricht der bereits eingangs für die Verbindung I erfolgten Beschreibung.

[0047] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach der Gleichung



durch Kondensation hergestellt werden, wobei R^1 bis R^4 die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

[0048] Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

tertiäre Amine, wie z.B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin;
sekundäre Amine, wie z.B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;
NH_3, $NaNH_2$, KNH_2, NH_4OAc;
basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;
Na_2CO_3, K_2CO_3;

saure Katalysatoren, wie z.B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;
HCl, H_2SO_4, HNO_3;
saurer Ionenaustauscher.

[0049] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.

[0050] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0051] Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z.B. Toluol oder Xylol; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform oder Dichlormethan; Miglyol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

[0052] Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, wie z.B. Verbindung 1 in Tabelle 2, längerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen.

[0053] Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;
Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und
basische Zeolithe.

[0054] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters.

[0055] Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangsester, beispielsweise Verbindung 1 in Tabelle 2. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet.

[0056] Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ.

[0057] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 biis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0058] Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol.

[0059] Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die Reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

[0060] Für den Fall, daß $R^3 \neq R^4$, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

[0061] Ist $R^3 = R^4$, so kann die C-C Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

[0062] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

[0063] Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wäßriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

[0064] Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wäßrige Lotionen.

[0065] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I lassen sich für die Herstellung der o.g. Sonnenschutzmittel vorteilhafterweise in die wäßrige bzw. alkoholisch-wäßrige Phase einarbeiten.

[0066] Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

[0067] Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0068] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

[0069] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0070] Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

[0071] Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

Tabelle 2:

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
1	4-Aminobenzoesäure	150-13-0
2	3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoesäurepolyethoxyethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoesäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon-(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
13	3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on	36861-47-9
14	3-Benzylidenbornan-2-on	15087-24-8
15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63250-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
17	2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
18	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
20	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
21	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
22	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoesäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
23	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
24	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
25	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
26	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
27	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
28	4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
29	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5

[0072] Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.

[0073] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel

I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

[0074] Für diesen Zweck besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, bei denen die Substituenten R^3 und/oder R^4 kationische Reste darstellen wie z.B. Verbindung 2 in Tabelle 3.

[0075] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen Systemen löslich und lassen sich somit leicht in die wäßrige Phase von kosmetischen Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

[0076] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

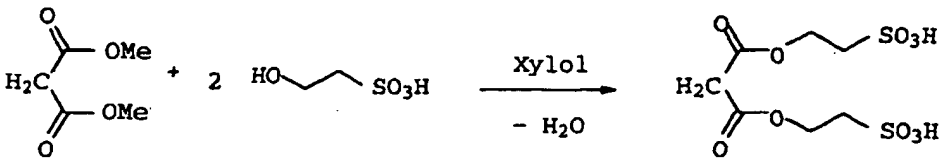
[0077] Gegenstand der Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Medikament sowie pharmazeutische Mittel zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut sowie zur Verhütung bestimmter Hautkrebsarten, welche eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten.

[0078] Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden. Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von u.a. Pastillen, Gelatinekapseln, Dragees, als Sirup, Lösung, Emulsion oder Suspension vor. Die topische Anwendung der pharmazeutischen Mittel erfolgt beispielsweise als Salbe, Creme, Gel, Spray, Lösung oder Lotion.

Beispiele:

I. Herstellung

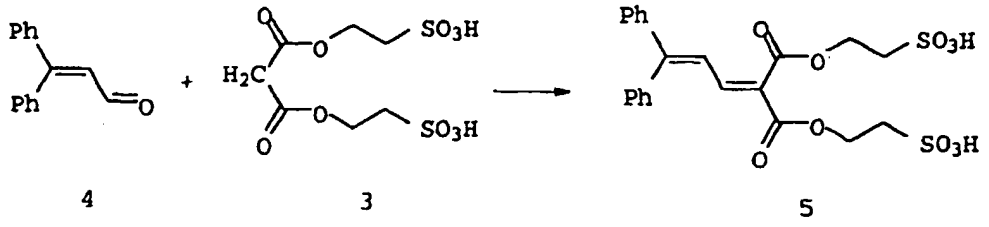
Beispiel 1:



1 2 3

[0079] 0,1 mol Malonsäuredimethylester (1) wurden mit 0,2 mol 2-Hydroxyethylsulfonsäure (2) in Xylol erhitzt. Das Reaktionswasser wurde laufend azeotrop entfernt. Nachdem das gesamte Reaktionswasser entfernt wurde, wurde die organische Phase mit 2 n NaOH gewaschen und das Wertprodukt (3) aus der wäßrigen Phase durch Ansäuern mit H_2SO_4 auf pH = 2 auskristallisiert. Ausbeute: 75 % d. Th.

Beispiel 2:

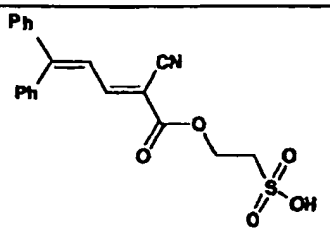
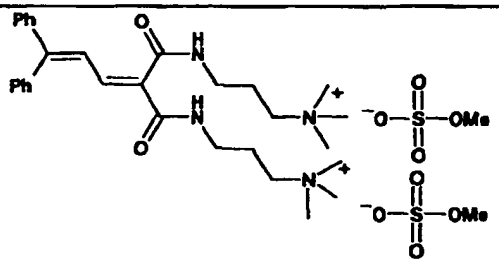
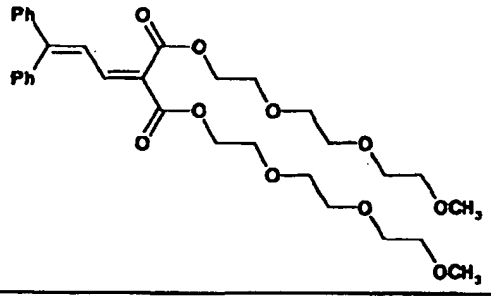


4 3 5

[0080] 0,1 mol β-Phenylzimtaldehyd (4) wurden in 100 ml Xylol mit 0,11 mol der Verbindung 3 aus Beispiel 1 versetzt. Nach Zugabe von 0,01 mol Piperidin wurde das Reaktionsgemisch 4 h auf Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 2 n NaOH gewaschen, die wäßrige Phase nach Phasentrennung auf pH = 2 gestellt, wobei das Produkt (5) ausfiel. Ausbeute: 82 % d. Th. Reinheit: > 98% (HPLC). E^1_1 = 650, λ_{max} = 336 nm.

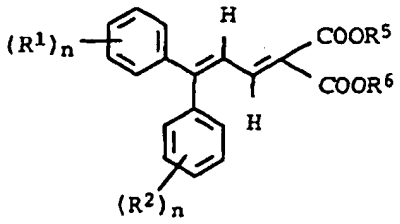
[0081] Die Herstellung der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen erfolgte analog Beispiel 2.

Tabelle 3:

Nr.		E^1_1	λ_{max}
1		680	354
2		450	330
3		600	335

[0082] Analog Beispiel 2 oder wie im allgemeinen Teil beschrieben lassen sich die Verbindungen in den Tabellen 4 und 5 herstellen.

Tabelle 4:

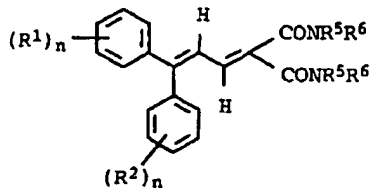


$R^5 = R^6$

Nr.	$R^5 = R^6$	R^1	R^2	n	Position
1)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	H	H	1	-
2)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	H	H	1	-
3)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	CH_3	CH_3	1	para
4)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	CH_3	CH_3	1	para

Nr.	$R^5 = R^6$	R^1	R^2	n	Position
5)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH_3	CH_3	1	para
6)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	CH_3O	CH_3O	1	para
7)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	CH_3O	CH_3O	1	para
8)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH_3O	CH_3O	1	para
9)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
10)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
11)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
12)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	COONa	COONa	1	para
13)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	COONa	COONa	1	para
14)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	COONa	COONa	1	para

Tabelle 5:



$R^5 \neq R^6$

Nr.	R^5	R^6	R^1	R^2	n	Position
1)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	H	H	1	-
2)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	H	H	1	-
3)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	H	H	1	-
4)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	H	H	1	-
5)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	CH_3	CH_3	1	para
6)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH_3	CH_3	1	para
7)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	CH_3	CH_3	1	para
8)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	CH_3	CH_3	1	para
9)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	CH_3O	CH_3O	1	para
10)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH_3O	CH_3O	1	para
11)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	CH_3O	CH_3O	1	para
12)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	CH_3O	CH_3O	1	para
13)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
14)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
15)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
16)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	SO_3Na	SO_3Na	1	para
17)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	COONa	COONa	1	para
18)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	COONa	COONa	1	para

Nr.	R^5	R^6	R^1	R^2	n	Position
19)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	COONa	COONa	1	para
20)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	COONa	COONa	1	para

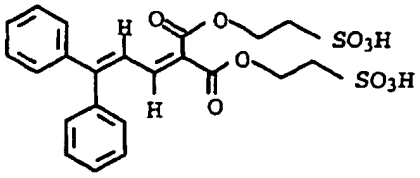
Beispiel 4

Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

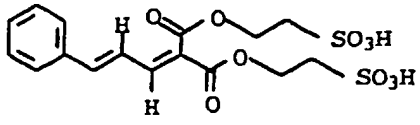
[0083] Eine 5 Gew.-%ige alkoholisch-wäßrige Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpipette (20 µl) auf die Auffräsung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahlens durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgeräte befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntest Gerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

Vergleichsversuche bez. Photostabilität:

1.



Photostabilität: 98%



Photostabilität: < 30%

[0085] Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

[0086] Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase, in der die erfindungsgemäßen 4,4-Diarylbutadiene der Formel I, gegebenenfalls in Form ihrer Salze, gelöst vorliegen unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf 25°C abgekühlt.

Zubereitungen

Beispiel 5

Zusammensetzung für die Lippenpflege

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Eucerinum anhydricum
10,00	Glycerin
10,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung aus Beispiel 2
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Zink Oxid
4,00	Castoröl
4,00	Pentaerythrithyl Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00	Glyceryl Stearat SE
2,00	Bienenwachs
2,00	Microkristallines Wachs
2,00	Quaternium-18 Bentonit
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 6

Zusammensetzung für die Lippenpflege

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Eucerinum anhydricum
10,00	Glycerin
10,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 3
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Zink Oxid
4,00	Castoröl
4,00	Pentaerythrithyl Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00	Glyceryl Stearat SE
2,00	Bienenwachs
2,00	Microkristallines Wachs
2,00	Quaternium-18 Bentonit
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 7

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung aus Beispiel 2
5,00	Mineral Öl
5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Jojoba Öl
3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	Dimethicon
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

Beispiel 8

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 3
5,00	Mineral Öl
5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Jojoba Öl
3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	Dimethicon

(fortgesetzt)

Massengehalt (Gew.-%)	
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

Beispiel 9

Fettfreies Gel

Massengehalt (Gew.%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
7,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung aus Beispiel 2
5,00	Glycerin
5,00	PEG-25 PABA
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
0,30	Imidazolidinylurea
0,25	Hydroxyethyl Cellulose
0,25	Sodium Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Fragrance
0,15	Sodium Propylparaben
0,10	Sodium Hydroxid

Beispiel 10

Fettfreies Gel

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
7,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 3
5,00	Glycerin
5,00	PEG-25 PABA

(fortgesetzt)

Massengehalt (Gew.-%)	
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
0,30	Imidazolidinylurea
0,25	Hydroxyethyl Cellulose
0,25	Sodium Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Fragrance
0,15	Sodium Propylparaben
0,10	Sodium Hydroxid

Beispiel 11

Sonnencreme (LSF 20)

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
8,00	Titanium Dioxid
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Verbindung aus Beispiel 2
6,00	Mineral Öl
5,00	Zink Oxid
5,00	Isopropyl Palmitat
5,00	Imidazolidinylurea
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,25	Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Propylparaben

Beispiel 12

Sonnencreme (LSF 20)

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
8,00	Titanium Dioxid
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 3
6,00	Mineral Öl
5,00	Zink Oxid
5,00	Isopropyl Palmitat
5,00	Imidazolidinylurea
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,25	Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Propylparaben

Beispiel 13

Sonnencreme wasserfest

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Propylene Glycol
4,00	Isopropyl Palmitat
4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
5,00	Verbindung aus Beispiel 2
4,00	Glycerin
3,00	Jojoba Öl
2,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	Titanium Dioxid

(fortgesetzt)

Massengehalt (Gew.-%)	
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50	Dimethicon
0,70	Magnesium Sulfat
0,50	Magnesium Stearat
0,15	Fragrance

Beispiel 14

Sonnencreme wasserfest

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Propylene Glycol
4,00	Isopropyl Palmitat
4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 3
4,00	Glycerin
3,00	Jojoba Öl
2,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	Titanium Dioxid
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50	Dimethicon
0,70	Magnesium Sulfat
0,50	Magnesium Stearat
0,15	Fragrance

Beispiel 15

Sonnenmilch (LSF 6)

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
3,50	Octyl Methoxycinnamat

(fortgesetzt)

Massengehalt (Gew.-%)	
5,00	Verbindung aus Beispiel 2
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
0,70	Magnesium Sulfat
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,30	Glycerin
0,25	Methylparaben
0,15	Propylparaben
0,05	Tocopherol

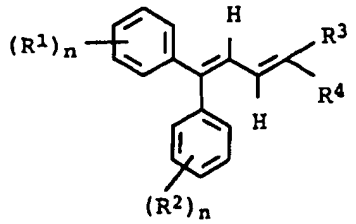
Beispiel 16

Sonnenmilch (LSF 6)

Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
3,50	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 3
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
0,70	Magnesium Sulfat
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,30	Glycerin
0,25	Methylparaben
0,15	Propylparaben
0,05	Tocopherol

Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



I

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

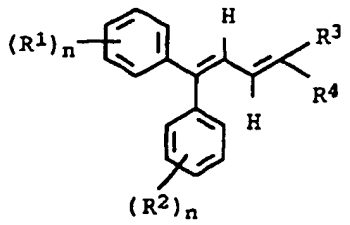
R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_3-C_{10}-Cycloalkyl, C_3-C_{10}-Cycloalkenyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, C_1-C_{20}-Alkoxycarbonyl, C_1-C_{12}-Alkylamino, C_1-C_{12}-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
R^3	Wasserstoff, $COOR^5$, COR^5, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, COR^6, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-Z-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
Z	O, NH;
R^7 und R^8	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_6-Acyl;
R^9	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 150

als wasserlösliche photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als wasserlösliche photostabile UV-A-Filter.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als wasserlösliche UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

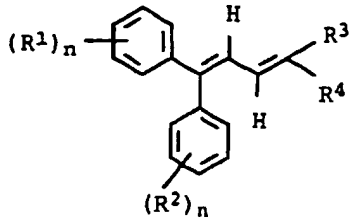
4. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlicher Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I



I

enthalten, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

5. 4,4-Diarylbutadiene der Formel I,

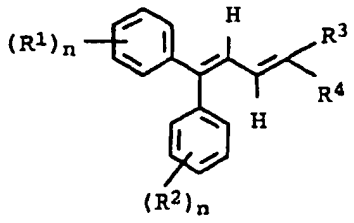


I

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_3-C_{10}-Cycloalkyl, C_3-C_{10}-Cycloalkenyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, C_1-C_{20}-Alkoxycarbonyl, C_1-C_{12}-Alkylamino, C_1-C_{12}-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
R^3	Wasserstoff, $COOR^5$, COR^5, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, COR^6, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-PO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-Z-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
Z	O, NH;
R^7 und R^8	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_6-Acyl;
R^9	Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 150.

6. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia nach Anspruch 5,



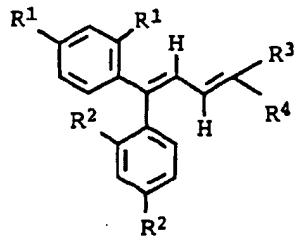
Ia

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;

Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
R^7 bis R^9	Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;
n	1 bis 3;
o	1 bis 50.

7. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib nach Anspruch 5,

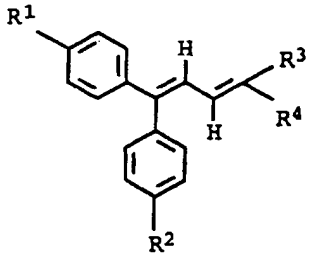


Ib

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;
R^7 bis R^9	Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;
o	1 bis 50.

8. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic nach Anspruch 5,



Ic

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2	Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy;
R^3	$COOR^5$, $CONR^5R^6$, CN;
R^4	$COOR^6$, $CONR^5R^6$;
R^5	Wasserstoff, $[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
R^6	$[X]_o$-R^7, C_1-C_6-Alkylen-SO_3Y, C_1-C_6-Alkylen-$N(R^8)_3^+$ A^-;
X	$-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;
A	Cl, Br, J, SO_4R^9;
Y	Wasserstoff, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Al^{3+}, $N(R^8)_4^+$;

R^7 bis R^9 Wasserstoff, C_1-C_3-Alkyl;

o 1 bis 50.

9. Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Arzneimittel.

10. Pharmazeutische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 1837

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	US 4 950 467 A (C.J. PHALANGAS ET AL) 21. August 1990 (1990-08-21) * das ganze Dokument * ---	1-5	C07C309/12 C07C233/40 C07C69/618 C07C309/58
A D	WO 91 11989 A (L'OREAL) 22. August 1991 (1991-08-22) * Ansprüche; Beispiele * & EP 0 514 491 A ---	1-5	C07C309/59 C07C69/734 A61K7/42
A	US 4 788 206 A (R.W. GUTHRIE ET AL) 29. November 1988 (1988-11-29) * Ansprüche * -----	5,9,10	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
C07C A61K

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	26. Oktober 1999	Van Amsterdam, L

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D in der Anmeldung angeführtes Dokument
L aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 99 11 1837

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4950467 A	21-08-1990	KEINE	
WO 9111989 A	22-08-1991	FR 2658075 A	16-08-1991
		AT 96654 T	15-11-1993
		AU 652742 B	08-09-1994
		AU 7310591 A	03-09-1991
		CA 2076003 A,C	15-08-1991
		DE 69100593 D	09-12-1993
		DE 69100593 T	31-03-1994
		DK 514491 T	29-11-1993
		EP 0514491 A	25-11-1992
		ES 2060370 T	16-11-1994
		JP 5504572 T	15-07-1993
		PT 96709 A	31-10-1991
		US 5587150 A	24-12-1996
		US 5576354 A	19-11-1996
US 4788206 A	29-11-1988	AT 88466 T	15-05-1993
		AU 626526 B	06-08-1992
		DE 3880387 A	27-05-1993
		DK 378188 A	11-01-1989
		EP 0299379 A	18-01-1989
		ES 2054740 T	16-08-1994
		FI 883290 A	11-01-1989
		JP 1031766 A	02-02-1989
		MC 1954 A	30-06-1989
		MX 9203599 A	01-07-1992
		NZ 225327 A	27-08-1991
		PH 24605 A	17-08-1990
		PT 87953 A,B	30-06-1989
		US 4975438 A	04-12-1990
		YU 132488 A	28-02-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82